

# Nexera UC SFC 用于五味子药材中木脂素的含量分析

SFC-002

**摘要：** 本实验使用岛津 Nexera UC SFC 系统建立了中药五味子中 6 种木脂素的分析方法，该方法使用 Shim-pack UC-X SIL 2.1×150 mmL 色谱柱，甲醇为改性剂，在 10 分钟内完成对五味子甲醇提取物中各成分的分离，其中五味子素等 6 种木脂素分离良好，在 1.56-100 mg/L 范围内线性良好，相关系数  $r$  在 0.9993 以上，重复性分析结果显示低、中、高三浓度质控样品的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.05~0.58% 和 0.38~4.99% 之间，五味子素等 4 种化合物的加标回收率在 96~100% 之间。

**关键词：** Nexera UC SFC 五味子 中药

中药五味子 (*Schisandrachinensis*) 为常用的滋补强壮类药材，其中含有的联苯环辛烯型木脂素是其药理作用的主要活性物质。结构差异导致不同类型和程度的生物活性是学者们研究的关注方向，因此木脂素的分离分析是五味子药材研究中的重要领域。

岛津 Nexera UC SFC 系统，具有系统耐压高、背压阀 (BPR) 内部体积小、灵敏度高、操作界面通用性

好等特点。本实验使用该系统建立中药五味子中 6 种木脂素的快速分离分析方法，其中涉及的方法技术可为五味子及其他类似天然产物中有效成分的分析提供借鉴。

《中国药典 (2015 版)》首次收载超临界流体色谱法 (四部 0531 法) 作为药物分析的可选方法，岛津 Nexera UC 系统可为相关药物的 SFC 分析方法建立提供帮助。

## 实验部分

### 1.1 仪器 Nexera UC SFC 系统

具体配置为：LC-30ADSF(CO<sub>2</sub> 输液泵)，LC-20ADXR( 输液泵，含 LPGU 低压梯度比例阀)，DGU-20A<sub>5</sub>( 在线脱气机)，SIL-30AC( 自动进样器)，CTO-20AC( 柱温箱)，SFC-30A( 背压调节单元)，SPD-M20A( 二极管阵列检测器)，CBM-20A( 系统控制器)，LabSolutions Ver 5.8( 色谱工作站)。

### 1.2 样品信息

五味子药材以甲醇超声提取 20 min，取上清过滤后作为样品使用。另取五味子甲素、五味子乙素、五味子丙素、五味子素、五味子酯甲和五味子醇乙 6 种化合物以甲醇溶解，配制系列浓度混合标准溶液待用。

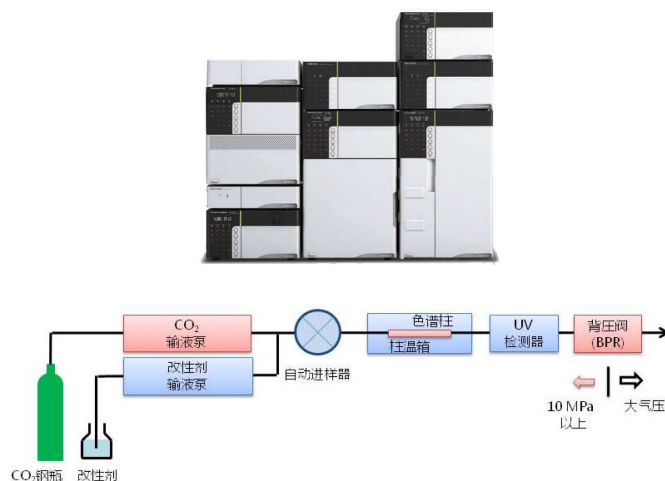


图1 Nexera UC SFC-UV系统

表1 化合物信息

#	化合物中文名	化合物英文名	CAS#	分子式
1	五味子甲素	Schisandrin A	61281-38-7	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>
2	五味子乙素	Schisandrin B	61281-37-6	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>
3	五味子丙素	Schisandrin C	61301-33-5	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>
4	五味子素	Schisandrin	7432-28-2	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>
5	五味子醇乙	Schisandrol B	58546-54-6	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub>
6	五味子酯甲	Schisantherin A	58546-56-8	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub>

SFC 色谱条件

色谱柱: Shim-pack UC-X SIL 2.1 mm I.D.

×150 mm L., 3 μm

流动相: A-scCO<sub>2</sub>;

B- 甲醇

流速: 1.5 mL/min

柱温: 50°C

检测波长: 220 nm

背压: 10 MPa

进样量: 1 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, 起始比例 1%B, 时间程序见表 2 所示

表2 梯度时间程序

Time	Module	Command	Value
4.0	Pump	Pump B Conc.	3
7.5	Pump	Pump B Conc.	10
8.5	Pump	Pump B Conc.	50
10.0	Pump	Pump B Conc.	50
10.1	Pump	Pump B Conc.	1
12.5	Controller	Stop	

## 结果讨论

### 2.1 6种木脂素的SFC分离色谱图

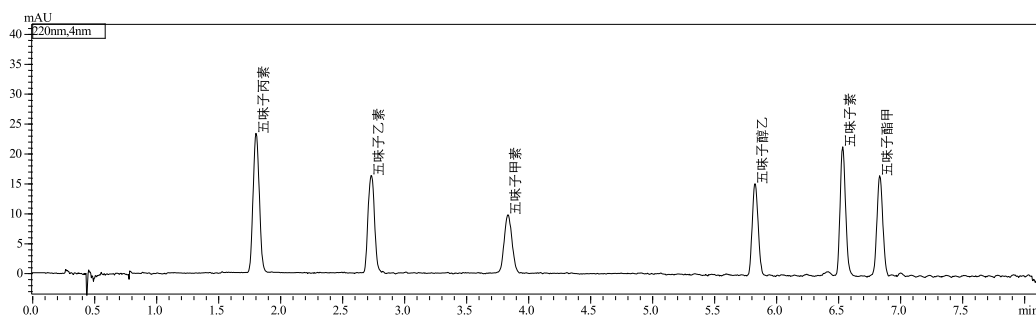


图2 6种木脂素的SFC分离色谱图(检测波长: 220 nm)

1.五味子丙素, 2.五味子乙素, 3.五味子甲素, 4.五味子素, 5.五味子醇乙, 6.五味子酯甲

2.2 6种木脂素的标准曲线

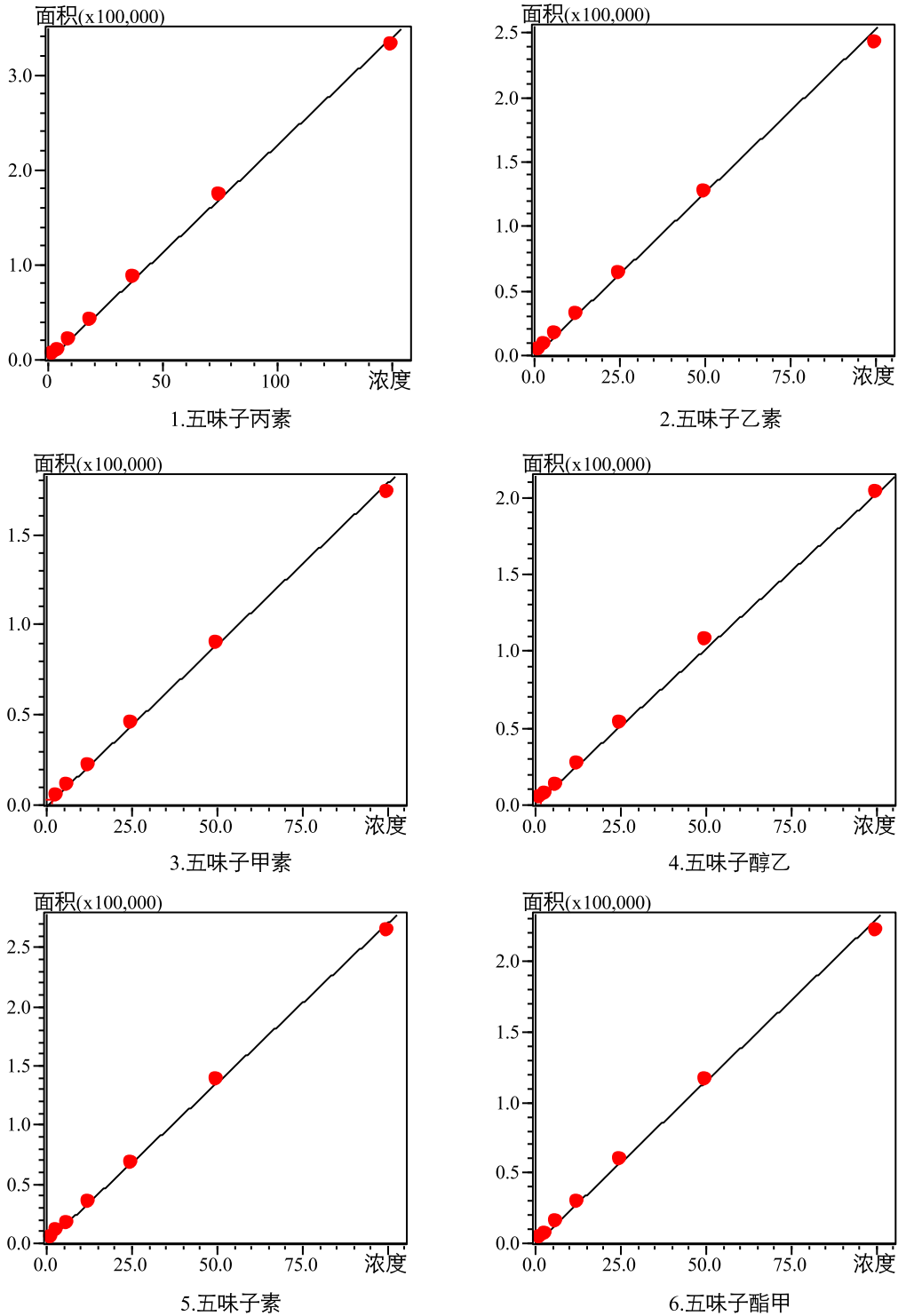


图3 6种木脂素的定量标准曲线

表3 6种五味子木脂素标准曲线信息

#	化合物	标准曲线方程	线性范围(mg/L)	相关系数	准确度(%)	定量限(mg/L)
1	五味子丙素	$Y = (2262.20)X + (-83.2883)$	2.34-150	0.9996	96.6-102.5	1.21
2	五味子乙素	$Y = (2530.91)X + (-199.497)$	1.56-100	0.9993	95.7-104.1	1.19
3	五味子甲素	$Y = (1791.54)X + (-579.225)$	3.13-100	0.9998	96.9-101.6	2.74
4	五味子醇乙	$Y = (2011.48)X + (1085.88)$	1.56-100	0.9993	94.8-102.8	1.08
5	五味子素	$Y = (2674.19)X + (658.453)$	1.56-100	0.9996	96.0-103.0	0.81
6	五味子酯甲	$Y = (2306.65)X + (-249.112)$	1.56-100	0.9996	96.1-102.6	1.03

## 2.3 重复性分析结果

表4 重复性分析结果 (RSD%, n=5)

#	化合物	LQC*		MQC*		HQC*	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	五味子丙素	0.58	4.48	0.54	0.74	0.50	0.44
2	五味子乙素	0.39	4.53	0.26	0.81	0.22	0.38
3	五味子甲素	0.18	4.99	0.20	0.64	0.20	0.91
4	五味子醇乙	0.13	4.15	0.12	1.73	0.07	0.68
5	五味子素	0.05	3.80	0.09	1.15	0.06	0.52
6	五味子酯甲	0.09	3.16	0.10	0.93	0.08	0.49

LQC: 五味子甲素、五味子乙素、五味子醇乙、五味子素和五味子酯甲浓度为3.13 mg/L, 五味子丙素为4.69 mg/L;  
 MQC: 五味子甲素、五味子乙素、五味子醇乙、五味子素和五味子酯甲浓度为25 mg/L, 五味子丙素为37.5 mg/L;  
 HQC: 五味子甲素、五味子乙素、五味子醇乙、五味子素和五味子酯甲浓度为100 mg/L, 五味子丙素为150 mg/L;

## 2.4 中药五味子提取液分析结果

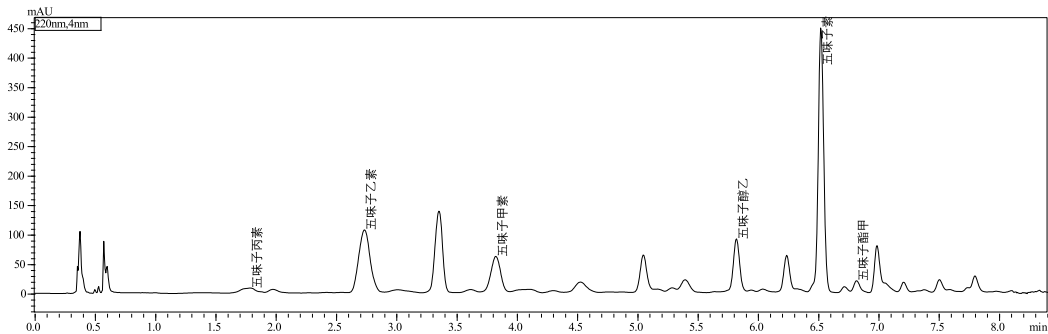


图4 中药五味子甲醇提取液SFC分离色谱图(检测波长: 220 nm)

称取已粉碎的中药材五味子粉末 2.0 g, 加入 20 mL 甲醇, 超声提取 20 min, 取上清液经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后进样分析, 色谱图如图 4 所示, 6 种木脂素含量测定结果见表 5。

表5 中药五味子中6种木脂素的分析结果

#	五味子丙素	五味子乙素	五味子甲素	五味子醇乙	五味子素	五味子酯甲
含量 (mg/g)	0.29	2.80	1.90	1.50	5.30	0.32

五味子药材甲醇提取液 10 倍稀释后对其中含量丰富的五味子乙素、五味子甲素、五味子醇乙和五味子素的加标回收率计算结果如表 6 所示。

表6 加标回收率结果(n=3)

#	化合物	样品浓度 (mg/L)		加标浓度 (mg/L)	加标样测定浓度 (mg/L)			加标回收率 X%±SD	
1	五味子乙素	23.1	23.0	23.0	22.6	44.8	45.6	45.5	98.7±1.8
2	五味子甲素	15.4	15.2	15.9	23.0	38.2	38.1	38.0	98.3±1.6
3	五味子醇乙	12.5	13.1	12.7	23.6	36.5	36.2	36.1	99.6±1.6
4	五味子素	45.4	44.9	44.6	22.8	68.5	66.4	66.1	96.8±3.5

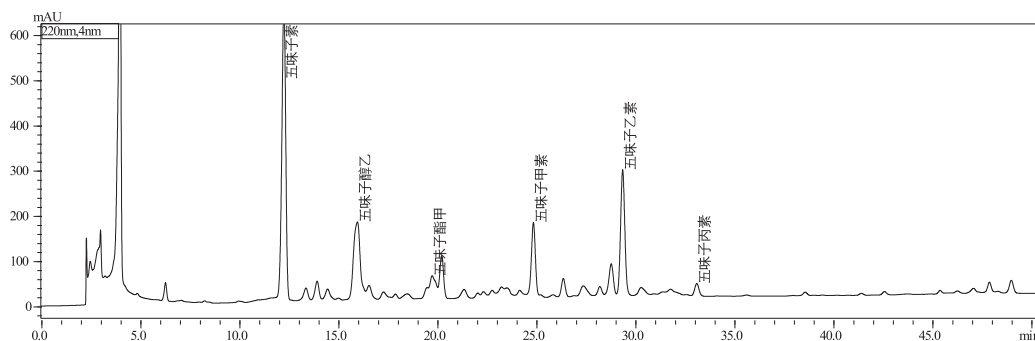


图5 中药五味子甲醇提取液HPLC分离色谱图(检测波长: 220 nm)  
 色谱柱: Inertsil ODS-3 4.6 mmID×250 mmL., 5 μm; 流动相: A-水, B-甲醇; 进样量: 20 μL  
 梯度程序: 60-80%B(0-20 min)-95%B(45-50 min); 柱温: 40℃

同常规 HPLC 方法分析五味子甲醇提取液结果 (图 5) 相比, SFC 法快速高效, 每针分析时间约为常规方法的 1/5, 以 scCO<sub>2</sub> 和少量甲醇为洗脱剂的分离模式, 大大减少了有机溶剂的消耗, 本例中相同样品分析时甲醇消耗量不及常规 HPLC 方法的 5%, 另为关键的是 6 种目标木脂素成分分离度高、杂质干扰少, 定量分析灵敏度优于常规 HPLC 方法。

## 结论

本文使用岛津 Nexera UC SFC 系统建立了中药材五味子中 6 种木脂素类化合物快速定量分析方法, 结果显示该方法可在 10 min 内完成 6 种化合物的分离, 且在各自浓度范围内线性良好, 重复性、准确度和回收率表明方法准确可靠, 可以为中药五味子中木脂素研究和质量控制的分析方法提供参考, 另外可对天然产物中有效成分的 SFC 分析方法建立提供借鉴。